



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B01J 20/26, A61F 5/44, 13/15</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/01479</p> <p>(43) 国際公開日 2000年1月13日(13.01.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03725</p> <p>(22) 国際出願日 1998年8月21日(21.08.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/204280 1998年7月3日(03.07.98) JP 特願平10/234957 1998年8月5日(05.08.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地1 Kyoto, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 藤田正久(FUJITA, Masahisa)(JP/JP) 坪田健治郎(TUBOTA, Kenjiro)(JP/JP) 田中健治(TANAKA, Kenji)(JP/JP) 畔川カ寿枝(AZEKAWA, Kazue)(JP/JP) 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 池内寛幸, 外(IKEUCHI, Hiroyuki et al.) 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル401号室 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, BR, IL, MX, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: DEODORANT AND ANTIMICROBIAL WATER ABSORBENT, PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF AND ABSORBENT ARTICLES</p> <p>(54)発明の名称 消臭性・抗菌性吸水剤、その製法及び吸収性物品</p> <p>(57) Abstract A deodorant and antimicrobial water absorbent comprising a water absorbing resin (A), a compound (B) having an antimicrobial activity against ammonia-producing bacteria and a drug (C) having the ability to neutralize ammonia or to neutralize and adsorb it, with the components (A) and (B) being mixed with each other and/or bonded to each other; a process for the production thereof; and absorbent articles each having an absorbant layer comprising the water absorbent and a fibrous support holding the absorbent thereon. The water absorbent is excellent not only in deodorant and antimicrobial performances but also in absorption performance essential to an absorbent and handleabilities as powder (such as powder fluidity and resistance to blocking due to moisture absorption). The absorbent articles produced by using the absorbent can absorb liquids such as urine, blood and body fluid and exhibit deodorant and antimicrobial activities. The absorbent is useful for paper diapers for adults and children, pads for urinary incontinence, sanitary napkins, pantie liners, pads for breast milk, puerperal mats, medical underpads and so on.</p>		

(57)要約

吸水性樹脂（A）、アンモニア産生菌に対して抗菌機能を有する化合物（B）およびアンモニアに対して中和能、または中和能および吸着能を有する薬剤（C）からなり、（A）と（B）が混合および／または結合されている消臭性・抗菌性吸水剤、その製法、及び前記吸水剤が繊維状物からなる支持体に保持された吸収層を有する吸収性物品。

本発明の吸収剤、消臭性能、抗菌性能に優れる他、吸水剤としての本来の吸収性能、粉体ハンドリング性（粉体流動性、耐吸湿ブロッキング性）にも優れている。この吸収剤を用いた吸収性物品は、尿、血液、体液などの液体を吸収し消臭・抗菌効果を発揮する。大人および子供用の紙おむつ、失禁者用パッド、生理用ナプキン、パンティーライナー、母乳パッド、産褥マット、医療用アンダーパッドなどの用途に有用である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SV スウェーデン
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ギンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴイエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

消臭性・抗菌性吸水剤、その製法及び吸収性物品

技術分野

5 本発明は、吸水剤、その製法および吸収性物品に関する。特に、吸水性樹脂、アンモニア産生菌に対して抗菌機能を有する化合物およびアンモニアに対して中和能、または中和能および吸着能を有する薬剤からなる、消臭性および抗菌性を有する吸水剤；その製法；ならびにこれを用いた、特に尿、血液、体液など腐敗により悪臭を発生する液体を吸収する吸収性物品に関する。

10

背景技術

吸水性樹脂は、その吸収性能、保水能、ゲル化能を利用して、紙おむつ、失禁パッド、生理用ナプキン、母乳用パッド等の吸収性物品や、ペット用シート、ペット用床砂、排泄物処理剤、廃血液ゲル化剤、ドリップ吸収剤、鮮度保持剤などの各種用途で使用されている。しかしながら、
15 従来の吸水性樹脂は尿、血液、体液などを吸収・保水する能力に優れるものの、抗菌機能は有しておらず、消臭効果もほとんどない。

したがって、尿、血液、体液などを吸収した場合、吸収された液に含まれる菌類や微生物などや空気酸化によって有機物が分解され、この分解生成物が悪臭発生や皮膚刺激、かぶれ等の原因となるという問題がある。更にこの吸収された液に含まれる菌類や微生物あるいは空気中のバクテリア等によっても吸収ゲルが腐敗しやすく、腐敗により悪臭を発生することがある。また、体液中の尿素がウレアーゼ等の酵素によって分解してできるアンモニアによる悪臭を発生する。以上のことから、環境
20

衛生面および安全性の観点から、吸収機能と消臭および抗菌機能の双方を満足する材料の出現が要望されてきた。特に、寝たきり老人や病人などに使用される大人用紙おむつなどの吸収性物品では、悪臭やかぶれの問題は深刻であり、解決が望まれている。

5 従来、吸水性樹脂の抗菌性や消臭性を向上させる方法として下記の①や②の方法が提案されている。

①吸水性樹脂に特定のアミン化合物や第4級アンモニウム塩の有機酸塩が内蔵または担持された吸水剤組成物（特開平9-248454号公報）

10 ②抗菌成分を吸収させた多孔性無機質粉体と吸水性樹脂を混合した吸水剤組成物（特開平10-120921号公報）などの組成物およびこれらの吸収性物品への適用が提案されている。

しかしながら、これらの組成物は抗菌作用に優れており腐敗に起因する悪臭の発生は防止出来るが腐敗によらない悪臭（体液中の尿素が分解して出来るアンモニア臭）の抑制には効果が少なく、消臭性については
15 十分満足いくものではなく、吸収性物品に適用しても必ずしも満足のいく悪臭発生防止効果や腐敗抑制効果が得られるものではなかった。

発明の概要

20 本発明の目的は、消臭性能、抗菌性能に優れる他、吸水剤としての本来の吸収性能、粉体ハンドリング性（粉体流動性、耐吸湿ブロッキング性）にも優れた吸水剤及びその製造方法を提供することであり、さらに前記吸水剤を用いた吸収性物品であって、特に尿、血液、体液など腐敗により悪臭を発生する液体を吸収し消臭・抗菌効果を発揮し得る吸収性
25 物品を提供することにある。吸収性物品は大人および子供用の紙おむつ、失禁者用パッド、生理用ナプキン、パンティーライナー、母乳パッド、

産褥マット、医療用アンダーパッドなど各種の用途に有用である。

すなわち本発明は、下記吸水剤〔１〕；その製法〔２〕、〔３〕；並びに吸水剤〔１〕を用いた吸収性物品に関するものである。

〔１〕 吸水剤

5 吸水性樹脂（Ａ）、アンモニア産生菌に対して抗菌機能を有する化合物（Ｂ）およびアンモニアに対して中和能、または中和能および吸着能を有する薬剤（Ｃ）からなり、（Ａ）と（Ｂ）が混合および／または結合されている消臭性・抗菌性吸水剤。

〔２〕 吸水剤の製法

10 （Ａ）の含水ゲルに（Ｂ）を混練し、乾燥、粉碎した後、（Ｃ）を混合することからなる消臭性・抗菌性吸水剤の製法。

〔３〕 吸水剤の製法

15 （Ａ）の粉末と（Ｂ）の水溶液または水分散液を混合処理した後、（Ｃ）の水溶液、水分散液または微粉末を混合して（Ａ）の表面に固着させることからなる消臭性・抗菌性吸水剤の製法。

〔４〕 吸収性物品

上記〔２〕または〔３〕記載の製法で得られる消臭性・抗菌性吸水剤が繊維状物からなる支持体に保持された吸収層を有する吸収性物品。

20 発明の詳細な開示

（吸水性樹脂（Ａ）の具体例）

吸水性樹脂（Ａ）としては、ある程度のアンモニア吸着機能が期待されることから、構成単位にカルボン酸基を有する水不溶性吸水性樹脂が好ましく、その種類および製造方法は特に限定されない。

25 本発明において好適に使用しうる（Ａ）の例としては、

・特公昭５３－４６１９９号、特公昭５３－４６２００号各公報など

に記載のデンブナーアクリル酸（塩）共重合体の架橋物；

・特公昭54-30710号、特開昭56-26909号各公報などに記載の逆相懸濁重合法による架橋あるいは自己架橋されたポリアクリル酸塩；

5 ・特開昭55-133413号公報などに記載の水溶液重合（断熱重合、薄膜重合、噴霧重合など）により得られる架橋ポリアクリル酸（塩）；

10 ・特開昭52-14689号、特開昭52-27455号各公報などに記載のビニルエステルと不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体ケン化物；

・特開昭58-2312号、特開昭61-36309号各公報などに記載のスルホン酸（塩）基含有モノマーを共重合した架橋ポリアクリル酸（塩）；

15 ・イソブチレンー無水マレイン酸共重合体架橋物；
・デンブナーアクリロニトリル共重合体の加水分解物；
・架橋カルボキシメチルセルロース誘導体
・アクリル酸（塩）とアクリルアミドとの共重合体架橋物
などが挙げられる。上記吸水性樹脂は2種以上併用してもよい。

20 これらのうち、好ましいものは、比較的大きな吸収能力を発揮するという点で、アクリル酸およびアクリル酸塩を主構成単位とする水不溶性の吸水性樹脂である。

25 かかるアクリル酸およびアクリル酸塩を主構成単位とする水不溶性の吸水性樹脂としては、アクリル酸成分がアクリル酸成分とアクリル酸塩成分との合計に対して少なくとも20～50モル％であることが好ましい。さらに好ましくは、アクリル酸成分モル比が25～40モル％である。尚、アクリル酸塩の塩とは通常ナトリウム塩および／またはカリウ

ム塩であるが、用途によってはアンモニウム塩、アミン塩などの有機塩であってもよい。

このように、吸水性樹脂にアクリル酸単位を残しておくことにより、アクリル酸成分のカルボキシル基が臭気成分の一種であるアンモニアなどを吸着するという付随効果が得られる。アクリル酸成分とアクリル酸塩成分の合計に対するアクリル酸単位のモル比を50%以下とすることにより、得られる消臭性・抗菌性吸水剤の吸収性能が良好であると共に、その吸水剤のpHが中性ないし弱酸性を示し、皮膚に対する安全性の面でも好ましい。一方、アクリル酸単位のモル比を20%以上とすることにより、得られる消臭性・抗菌性吸水剤のアンモニアなどを吸着する効果が良好となり、その吸水剤のpHが中性ないし弱酸性となり、この場合も皮膚に対する安全性の面で好ましい。

また、上記吸水性樹脂粉末の表面近傍を更に表面架橋せしめた表面架橋型吸水性樹脂も本発明に好適に使用できる。表面架橋に用いる架橋剤としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル等の1分子中にエポキシ基を2～10個有するポリグリシジル化合物、グリセリン、エチレングリコール等の炭素数2～20の多価アルコール、アルキレン基の炭素数が2～10のアルキレンカーボネート、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂、ポリアミンエピクロルヒドリン樹脂等のポリアミン樹脂類（分子量200～500, 000）等が挙げられる。好ましくは、比較的低い温度で架橋反応を行うことができると言う点で、ポリグリシジル化合物およびポリアミン樹脂類である。これらの架橋剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

得られる吸水性樹脂（A）の生理食塩水（0.9質量%の塩化ナトリウム水溶液）に対する吸収能において、常圧吸収量は通常30g/g以

上、好ましくは35～80 g/g、さらに好ましくは40～75 g/gである。なお、吸収能は後述する方法で測定される。

5 吸水性樹脂(A)の形状については粉末状であれば特に限定はなく、例えば、粒状、顆粒状、造粒状、リン片状、塊状、パール状、微粉末状などのいずれの形状であってもよい。粒度あるいは粒度分布についても特に限定はないが、通常90質量%以上が1 mm以下、好ましくは90質量%以上が0.1～0.9 mmである。

(アンモニア産生菌に対して抗菌機能を有する化合物(B)の具体例)

10 本発明のアンモニア産生菌に対して抗菌機能を有する化合物(B)としては、アンモニア産生菌に対して抗菌機能を有しておれば特に限定はないが、例えば、炭素数が6～30のアルキル基を少なくとも1個有する第4級アンモニウム塩化合物(B1)、ポリメチレンピグアニジン化合物(B2)、クロルヘキシジン化合物(B3)などが挙げられる。好ましくは、炭素数が6～30のアルキル基を少なくとも1個有する第4級アンモニウム塩化合物(B1)である。

20 (B1)のアルキル基としては、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、ミリスチル基、セチル基、オレイル基、ステアリル基、ベヘニル基などが挙げられる。アルキル基炭素数が6～30であれば良好な抗菌性能を発揮する。第4級アンモニウム化合物において炭素数が6～30のアルキル基以外の残基としては、特に限定はないが、例えば炭素数1～5のアルキル基、2-ヒドロキシエチル基等のヒドロキシアルキル基、ベンジル基等の芳香脂肪族基、フェニル基等の芳香族基等が
25 挙げられる。分子内の第4級アンモニウム基数は特に限定はないが、好ましくは分子内に1個である。

このような（B 1）の具体例としては、次の第4級アンモニウム基をカチオン成分とし、下記の有機酸あるいは無機酸のアニオンをアニオン成分とする化合物が挙げられる。好ましくは有機酸のアニオンをアニオン成分とする第4級アンモニウム塩化合物である。

- 5 (1) 第4級アンモニウム塩化合物（B 1）のカチオン成分としての第4級アンモニウム基：

ヘキシルトリメチルアンモニウム、オクチルトリメチルアンモニウム、
デシルトリメチルアンモニウム、ラウリルトリメチルアンモニウム、セ
チルトリメチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウム、オ
クチルジメチルエチルアンモニウム、デシルジメチルエチルアンモニウ
ム、ラウリルジメチルエチルアンモニウム、ジヘキシルジメチルアンモ
ニウム、ジオクチルジメチルアンモニウム、ジデシルジメチルアンモニ
ウム、ジドデシルジメチルアンモニウム、ジラウリルジメチルアンモニ
ウムなどの第4級アンモニウム基が挙げられる。

- 15 これらのうち好ましいものは、炭素数が8～20のアルキル基を少なくとも1個有する第4級アンモニウム基であり、さらに好ましくは炭素数が8～12のアルキル基を少なくとも1個有する第4級アンモニウム基であり、とくに好ましくは炭素数が8～12のアルキル基を分子内に2個有する第4級アンモニウム基（ジオクチルジメチルアンモニウム、ジデシルジメチルアンモニウムなど）である。

- 20 (2) 第4級アンモニウム塩化合物（B 1）のアニオン成分としての有機酸：

有機酸としては、例えば、カルボン酸、スルホン酸、有機燐酸等が挙げられる。

- 25 ①カルボン酸：

炭素数が1～30のモノカルボン酸である飽和モノカルボン酸（酢

酸、プロピオン酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸等)、不飽和モノカルボン酸(アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸等)、脂肪族オキシカルボン酸(グリコール酸、乳酸、グルコン酸等)、脂肪族ポリカルボン酸(シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等)、芳香族カルボン酸(フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等)等;

②スルホン酸:

炭素数が1~30の脂肪族スルホン酸(メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ラウルスルホン酸等)、芳香族スルホン酸(p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等)等;

③有機燐酸:

炭素数が1~30の脂肪族アルキル燐酸モノーまたはジエステル、炭素数が1~30の脂肪族アルキルホスフィン酸、炭素数が1~30の脂肪族アルキルホスホン酸等;

等が挙げられる。

(3) 第4級アンモニウム塩化合物(B1)のアニオン成分としての無機酸:

無機酸としてはフッ化水素酸、塩酸、ブロム酸、ヨード酸、硫酸、硝酸、燐酸、炭酸、硼酸等が挙げられる。

好ましくは有機酸である。有機酸のうち好ましいものは、カルボン酸であり、さらに好ましいものはモノカルボン酸、脂肪族オキシカルボン酸、脂肪族ポリカルボン酸であり、特に好ましくはグルコン酸、アジピン酸である。無機酸のうち好ましいものは塩酸、硫酸、燐酸、炭酸、硼酸である。

第4級アンモニウム基含有化合物を構成するアニオン成分が無機酸の

アニオンの場合、後述する強酸および炭酸から選ばれる酸の無機塩を吸水剤粉末と併用することによって、第4級アンモニウム塩化合物を構成するアニオン成分が無機の酸であっても優れた消臭機能と抗菌機能の双方を発揮する。

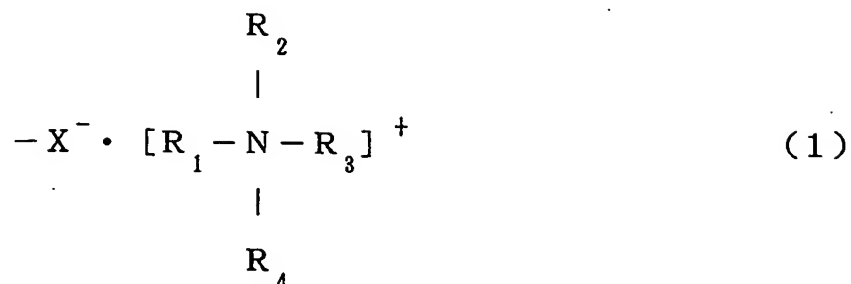
5 ポリメチレンビグアニジン化合物（B2）としては、ポリヘキサメチレングアニジン塩化合物、ポリオクタメチレングアニジン塩化合物等が挙げられ、対アニオンは有機酸あるいは無機酸のアニオンのいずれであってもよい。有機酸あるいは無機酸としては（B1）の（2）および（3）に挙げたものが使用出来る。

10 クロルヘキシジン化合物（B3）としては、クロルヘキシジンおよびその有機酸塩（グルコン酸クロルヘキシジン等）や無機酸塩（塩酸クロルヘキシジン等）等が挙げられる。

15 （吸水性樹脂と、アンモニア産生菌に対して抗菌機能を有する化合物が結合した形の具体例）

20 （A）と（B）とは通常混合した形で存在するが、結合した形であっても本発明の吸水剤は同様な効果を奏する。吸水性樹脂（A）と（B1）が結合した形で存在する場合は、（B）が炭素数が6～30のアルキル基を少なくとも1個有する第4級アンモニウム塩化合物（B1）が好ましい。この場合、（A）中に（B1）は第4級アンモニウム塩の形で存在し、下記の一般式（1）で示される基が挙げられる。

25



[式中、 X^- は (A) 中のポリマー鎖に共有結合したアニオン基であり、残基 ($R_1 \sim R_4$ を含む) の第4級アンモニウム基は前記の (B1) の (1) の第4級アンモニウム基に相当する。]

すなわち、(A) 中のポリマー鎖に共有結合した酸基の少なくとも1つが、第4級アンモニウムカチオンに対するアニオン基 X^- となって塩を形成した構造である。

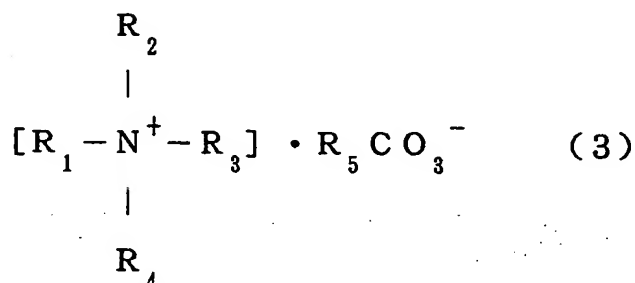
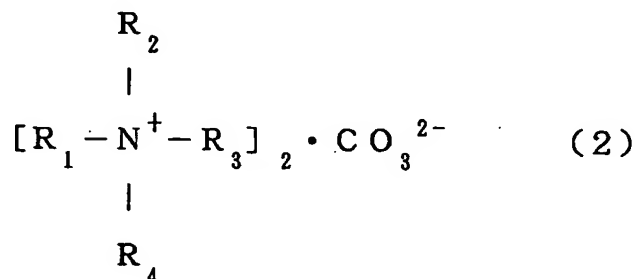
X^- としては、ポリマー鎖に共有結合したアニオン基であればよく、特に制限はないが、カルボキシルアニオン基 $-COO^-$ 、スルホン酸アニオン基 $-SO_3^-$ 、硫酸アニオン基、リン酸アニオン基等が挙げられ、好ましいものはカルボキシルアニオン基及びスルホン酸アニオン基であり、特に好ましいものはカルボキシルアニオン基である。

(A) 中の第4級窒素原子の含有量は、(A) の質量に対して通常 $2 \times 10^{-4} \sim 0.8$ 質量%、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 0.4$ 質量%、特に好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 0.1$ 質量%となる範囲で、酸基の少なくとも一部が第4級アンモニウム塩の形で存在する。(A) 中の第4級アンモニウム塩の形ではない残りの酸基は、通常、未中和の酸基およびアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくはアミン塩に中和された酸基である。

(A) と (B1) が結合した形は、通常 (A) の酸基と (B1) の第4級アンモニウム炭酸塩との反応によって得られる。この反応は、(B1) を構成する炭酸アニオンと、(A) 中の酸基の少なくとも1つとがアニオン交換する、即ち、(A) のアニオンが、(B1) の第4級アン

モニウムカチオンに対するアニオン成分となる反応により進行し、炭酸
 アニオンは反応により炭酸ガスとなって放出されるため、副成物の残存
 がなく、純度の高い第4級アンモニウム塩基含有吸水性樹脂が得られる
 利点がある。なお、上記の反応は必ずしも100%反応させるという意
 味ではなく、未反応の(B1)がある程度(A)中に残存していてもよ
 い。すなわち、第4級アンモニウムカチオンとして塩を形成した状態と
 第4級アンモニウム炭酸塩の状態とが共存していても良い。

(A)と結合させるために使用できる上記第4級アンモニウム炭酸塩
 (b)の例としては下記一般式(2)または(3)で示される化合物が
 挙げられる。



[各式中、 $R_1 \sim R_4$ は前記(B1)の第4級アンモニウム基に記載し
 た有機基と同じ、 R_5 は炭素数1~6の低級アルキル基である。]

(B1)が一般式(2)の化合物の場合は、(A)との反応により炭
 酸ガスと共に低級アルコール類も生成するが、水に溶解するか気化する
 ため、やはり副成物の残存がなく純度の高い樹脂(A+B1)が得られ

る。

一般式(2)または(3)で示される化合物は例えば、炭素数6～30のアルキル基を少なくとも1個有する3級アミン(b1-1)と炭酸ジエステル(b1-2)の反応により合成することができる。

5 (b1-1)としてはオクチルジメチルアミン、デシルジメチルアミン、ラウリルジメチルアミン、ミリセチルジメチルアミン、セチルジメチルアミン、ステアリルジメチルアミン、ジヘキシルメチルアミン、ジオクチルメチルアミン、ジデシルメチルアミン、ジドデシルメチルアミン、2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリンなどが挙げら
10 れる。好ましいものは炭素数6～20の脂肪族アルキル基を2個有する3級アミンであり、更に好ましいものはジオクチルメチルアミンおよびジデシルメチルアミンである。

(b1-2)としては炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジプロピルなどが挙げられるが、アルキル基の炭素数の少ない炭酸ジメチルが反応性に優れるので好ましい。
15

第4級アンモニウム炭酸塩の製造時における3級アミン(b1-1)と炭酸ジエステル(b1-2)とのモル比は、通常1:(0.3～4.0)、好ましくは1:(0.5～2.5)であり、反応温度は通常30～150℃、好ましくは50～120℃である。必要によりメタノールやエタノールのような溶媒、あるいはこれらと水との混合溶媒が使用できる。
20

(A+B1)を製造する際の(A)と(B1)との比率は、(A)の中の第4級窒素原子の含有量が、前記範囲内となるような比率とすればよく、目的とする吸収性能と消臭・抗菌性能とのバランスによって種々変化させることができる。

25 通常(A):(B1)の比率は、(A)中の酸基と(B1)の当量比で1:(3×10^{-5} ～0.3)、好ましくは1:(1×10^{-4} ～0.1)

、さらに好ましくは $1 : (3 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-2})$ である。

(B 1) の当量比を 3×10^{-5} 以上にすると、得られる吸水剤の消臭・抗菌効果は良好である。一方 (B) の当量比が 0.3 で十分な消臭・抗菌効果を発揮するため、これ以上比率を高めても消臭・抗菌効果は殆ど増加しないことから不必要である。

酸基を有する (A) と第 4 級アンモニウム炭酸塩化合物 (B 1) とを水の存在下で反応させて (A + B 1) を得る更に具体的な方法としては、例えば、下記 (1) ~ (4) の方法が挙げられ、このうち (1) および (4) の方法が好ましい。

(1) 吸水性樹脂 (A) の粉末に第 4 級アンモニウム炭酸塩 (B 1) の水性液を混合した後、反応させて、吸水性樹脂の粉末の表面近傍に第 4 級アンモニウム塩を形成させる方法。

(2) (A) の製造工程で得られる含水ゲル状重合体に (B 1) を混練した後、加熱して反応および乾燥させて粉砕する方法。

(3) (A) に水を吸収させて含水ゲルを作成した後、(B 1) を混練し、加熱して反応および乾燥させて粉砕する方法。

(4) (A) に (B 1) の水溶液を吸収させて含水ゲルを作成し、混練した後、加熱して反応および乾燥させて粉砕する方法が挙げられる。

(1) ~ (4) の方法において用いる水の量は、通常 (A) 100 質量部に対して 1 ~ 500 質量部、好ましくは 5 ~ 450 質量部である。水の量を 1 質量部以上にすると (A) と (B 1) との反応が十分に進行する。一方、500 質量部を越えると、(A) と (B 1) との反応には支障はないが、その後に多量の水を蒸発させねばならず経済的でない。

上記 (1) ~ (4) の方法において、(A) と (B 1) とを混合する工業的な装置については特に限定はなく、従来から公知の装置が使用できる。例えば (A) の粉末と (B 1) の水溶液を混合する工業的な装置

としては、万能混合機、タービュライザー、ナウター型混合機、リボンブレンダー、コニカルブレンダー、V型混合機、スクリー式混合機、流動層式混合機、スプレー混合機、モルタルモキサーなどが挙げられる。

5 (A) の含水ゲルまたは吸水ゲルに (B 1) を混練する工業的な装置としては、例えば、ニーダー、一軸あるいは双軸の押し出し混合機、万能混合機、ギアコンパウンダー、ミンチ機、ナウター型混合機およびスクリー型混合機などが挙げられる。

(A) と (B 1) とを反応させる温度については特に限定はないが、下記①と②の方法が例示できる。

10 ①上記 (1) の方法のように、反応させる際の (A) が粉末状の場合は、好ましくは $1 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、特に $10 \sim 130^{\circ}\text{C}$ である。

②上記 (2) ～ (4) の方法のように、反応させる際の (A) が含水ゲル状であり反応と共に乾燥が必要な場合は、好ましくは $40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $40 \sim 130^{\circ}\text{C}$ である。必要により減圧下で反応および乾燥を行わせることもできる。

15 温度が 1°C 以上であれば水の凝固も起こらず液の均一性が保たれ、 150°C 以下であれば (B 1) の熱による分解を生じないので反応上好ましい。

20 また、(A) の酸基と反応し得る官能基を 2 個以上有する架橋剤を共存させて、(A) と (B 1) との反応と同時に架橋構造を導入することもできる。この架橋剤は前記の吸水性樹脂を製造する場合のものと同じものが使用出来る。

25 本発明の吸水剤は、(A + B 1) と共に、第 4 級アンモニウム基を有しない通常の吸水性樹脂 (A') を含有するものであってもよいが、均一な消臭・抗菌性能が発揮されるためには両者は均一に混合されていることが好ましい。

(アンモニアに対して中和能、または中和能および吸着能を有する薬剤
(C) の具体例)

5 本発明において、アンモニアに対して中和能、または中和能および吸着能を有する薬剤 (C) としては、アンモニアを中和する機能、または中和および吸着する機能を有しておれば特に限定はないが、例えば、無機酸の塩 (C 1)、フラボノイド化合物 (C 2)、シクロデキストリン (C 3)、キレート化合物、金属錯体化合物等が挙げられる。これらの内で好ましいものは無機酸の塩 (C 1) である。

10 無機酸の塩 (C 1) としては、強酸および炭酸から選ばれる酸の無機塩が挙げられる。具体的には例えば、無機強酸 (塩酸、ブロム酸、硫酸、硝酸、硼酸、リン酸など) と弱塩基 (アンモニア、水酸化アルミニウム等) との塩および/または炭酸水素無機塩などが挙げられる。具体的には、硫酸アルミニウム (硫酸バンドとも言われる)、硫酸アルミニウムアンモニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸第二鉄アンモニウム等の硫酸塩; 塩化アンモニウム、ポリ塩化アルミニウム等の塩酸塩; 硝酸アンモニウム等の硝酸塩; 四硼酸ナトリウム、メタ硼酸ナトリウム等の硼酸塩; トリポリリン酸二水素アルミニウム等のリン酸塩; 炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩、およびこれらの水和物などが挙げられる。これらの 2 種以上の混合物を使用してよい。

特にみょうばん類は種々の金属の硫酸塩の混合 (複塩) であり、アンモニウム鉄みょうばん、カリウムアルミニウムみょうばん (カリウムみょうばんとも言われる)、アンモニアみょうばん、ナトリウムみょうばん等が挙げられる。

25 (C 1) として好ましいものは、みょうばん化合物である。特に好ましくは、ナトリウムみょうばん (硫酸アルミニウムナトリウム水和物)

およびカリウムみょうばん（硫酸アルミニウムカリウム水和物）である。

（C 1）の 1 質量%水性液の pH は通常 3. 0 ～ 6. 5 であり、好ましくは 3. 5 ～ 6. 0、さらに好ましくは 4. 0 ～ 5. 5 である。（C）の pH が 3. 0 以上であると皮膚に接触した場合の皮膚への刺激性がなく好ましい。また、pH が 6. 5 以下であると消臭性の効果が良好であり好ましい。ここで、水性液とは水溶液または水分散液のことをいう。

フラボノイド化合物（C 2）としては、必ずしも単一の化合物である必要はなく、フラボノイド化合物を含有する薬剤であれば特に限定されない。例えば、ツバキ科植物や茶の葉抽出物、グレープフルーツ種子の抽出物等はフラボノイド化合物やフラボノール成分を含有しており本発明に好適で、市販されているものとしては、「フレッシュシライマツ」（白井松新薬株式会社製）、「スメラル」（環境科学開発株式会社製）、「ゼオンクリーン」（ゼオン化成株式会社製）、「アモルデン」（大和化学工業株式会社製）などが例示できる。

シクロデキストリン（C 3）としては、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、これらの誘導体〔メチル化、エチル化、ヒドロキシエチル化、ヒドロキシプロピル化、マルトース結合化、カチオン化、（第 4 級アンモニウム化など）、アニオン化、両性化などで得られたもの〕及びこれらの混合物が挙げられる。

（A）（B）（C）の比率

本発明において（A）、（B）と（C）を混合する場合の比率は、目的とする吸収性能、消臭・抗菌性能とのバランス等によって種々変化させることができるが、通常（A）：（B）：（C）が質量基準で 100：（0. 01～5）：（0. 05～10）、好ましくは 100：（0. 0

5 ~ 3) : (0.1 ~ 7)、さらに好ましくは100 : (0.1 ~ 2) : (0.2 ~ 5)である。

(A)の質量に対する(B)の比率を0.01質量%以上にとると、得られる吸水剤の抗菌効果が良好となる。一方、(A)の質量に対する
5 (B)の比率は5質量%ですでに十分な抗菌効果を発揮するため、経済的に5質量%以下が好ましい。また、(A)の質量に対する(C)の比率を0.05質量%以上にとると消臭効果の即効性が良好となる。一方、(A)の質量に対する(C)の比率を10質量%以下にとると消臭・抗菌性能と吸収性能の両方が良好であり好ましい。(C)の比率を高めることで消臭性能の即効性を向上させることができ、一方(B)の比率を
10 高めることでバクテリアやアンモニア産生菌等の作用によって発生する悪臭を長時間にわたって低く制御でき、抗菌効果も向上する。

(A)と(B)が結合した形の場合は、通常(A+B) : (C)が質量基準で100 : (0.05 ~ 10)、好ましくは100 : (0.1 ~ 7)、さらに好ましくは100 : (0.2 ~ 5)である。
15

(A+B)の質量に対する(C)の比率を0.05質量%以上にとると消臭効果の即効性が良好となる。一方、(A+B)の質量に対する(C)の比率を10質量%以下にとると消臭・抗菌性能と吸収性能の両方が良好であり好ましい。
20

(吸水剤の製法)

本発明において、(B)と(C)を(A)に適用する方法としては、
①(A)に(B)を内蔵させた後に(C)で処理する方法、②(A)に
25 (B)を担持させた後に(C)で処理する方法、③(A)と(B)と(C)とを混合する方法、④(A)を(C)で処理した後に(B)を担

持させる方法などが例示できる。

①の方法において、(B)を(A)に内蔵させる方法としては、

(1) 水を吸収させて得られる(A)の含水ゲルに(B)を混練し、乾燥、粉碎して内蔵させる方法。

5 (2) (A)の製造工程で得られる含水ゲル状重合体に(B)を混練し、乾燥、粉碎して内蔵させる方法。

(3) (B)の水性液あるいは水分散液を(A)の粉末に添加・混合して、(A)の表面近傍に(B)の一部を内蔵させる方法。

10 (A)の製造工程で得られる重合液中に、(B)を溶解あるいは分散させてから重合し、乾燥、粉碎する方法によっても、(A)に(B)が内蔵された吸水剤が得られるが、この方法では重合中に(B)の抗菌効果が失活する場合があります好ましくない。

②の方法において、(B)を(A)に担持させる方法としては、

15 (4) あらかじめ(A)の粉末と(B)を混合した後、少量の水を添加し、乾燥することなく、あるいは必要により乾燥して担持させる方法。

(5) (B)の水性液を(A)の粉末に添加して混合し、乾燥することなく、あるいは必要により乾燥して担持させる方法。

20 (6) (A)が表面架橋型吸水性樹脂の場合は、表面架橋剤溶液に(B)を混合する、あるいは表面架橋剤溶液添加後に(B)を添加して混合する方法。

①、②、④の方法において、(B)を内蔵または担持した(A)を、あるいは(A)を、(C)で処理する方法としては、

(7) (C)を水性液または微粉末の状態で混合処理する方法が挙げられる。

25 好ましい製造法は、(A)と(B)と(C)とが比較的均一に共存した状態であり、製造工程中で処理できる、あるいは乾燥、粉碎の工程を

必ずしも必要としないという点で、①－(2)、①－(3)、②－(5) および④の方法である。

(1)～(5)において、水の存在下あるいは非存在下で(A)と(B)とを混合する工業的な装置、あるいは(7)において、水の存在下あるいは非存在下で(C)を混合する工業的な装置については特に限定はなく、従来から公知の装置が使用できる。

例えば、ニーダー、一軸あるいは複数軸の押し出し混合機、万能混合機、タービュライザー、ナウター型混合機、リボンブレンダー、コンカルブレンダー、V型混合機、スクリュース式混合機などが挙げられる。

特に、中和されていないカルボン酸基を有する(A)とカチオン基を有する(B1)とはイオンの親和性が高いことから、(A)と(B1)を最初に処理して両成分を固着した後に、アニオン基を有する(C)で処理することで、3成分の固着性が良好で、振動などによって分離しにくく、均一混合性の高い吸水剤が得られる。こうして得られた吸水剤は、通常抗菌成分のみを処理すると生じる粉体流動性の悪化がなく、更に耐吸湿ブロッキング性(吸湿ブロッキング性とは、高湿度条件下で吸水性樹脂同士がブロッキングして粉体ハンドリング性が低下する性質)も改善される。

本発明の吸水剤には、必要により任意の工程で増量剤、添加剤として有機質粉体(例えばパルプ粉末、セルロース誘導体、天然多糖類など)、酸化防止剤、界面活性剤、着色剤、香料、微粉末シリカなどを配合することができる。これらの量は消臭性・抗菌性吸水剤の質量に対して通常5質量%以下である。

本発明の消臭性・抗菌性吸水剤の形状および粒度分布については特に限定はない。形状については、粒状、顆粒状、造粒状、リン片状、塊状、パール状、微粉末状などのいずれの形状であってもよい。粒度分布につ

いても特に限定はなく、通常90質量%以上が粒子径0.05~1mmである粒度分布、好ましくは90質量%以上が粒子径0.1~0.9mmである粒度分布である。

5 (吸水剤の性能)

本発明の消臭性・抗菌性吸水剤は消臭性と抗菌性の双方において優れた効果を示す。例えば消臭性については、アンモニア消臭試験において、37℃で10分間放置後のアンモニアガス濃度が初期アンモニアガス濃度の、好ましくは50%以下であり、特に好ましくは30%以下である。

抗菌性については、抗菌性テストにおいてアンモニア産生菌を接種して37℃で2時間培養した後の混和平面培養法で測定した生菌株数が、接種した初期の生菌株数（ブランク）の1万分の1以下、好ましくは10万分の1である。

15 また、本発明の消臭性・抗菌性吸水剤の人工尿に対する吸収能において、常圧吸収量は通常30g/g以上、好ましくは35~80g/g、さらに好ましくは40~75g/gであり、荷重下(60g/cm²)吸収量が15g/g以上、好ましくは18g/g以上、さらに好ましくは20g/g以上であり、下記式で求められる剪断ゲル荷重下(60g/cm²)吸収量が10g/g以上、好ましくは13g/g以上、さらに好ましくは15g/g以上であり、かつ剪断ゲル荷重下(60g/cm²)吸収量保持率が60~100%であり、好ましくは70~100%、さらに好ましくは80~100%である。なお、吸収性能は後述する人工尿組成を使用して後述する方法で測定される。

25

$$\begin{aligned} & \text{切断ゲル荷重下 (60 g/cm}^2\text{) 吸収量保持率 (\%)} \\ & = [\text{切断後荷重下 (60 g/cm}^2\text{) 吸収量} / \text{切断前荷重下 (60 g/cm}^2\text{) 吸収量}] \times 100 \end{aligned}$$

5 (吸水性物品)

本発明の消臭性・抗菌性吸収剤を各種の吸収性物品に適用することにより、吸収性能、消臭・抗菌効果の両方を十分に満足する物品が得られる。

10 吸収性物品に消臭性・抗菌性吸水剤を適用する方法としては、消臭性・抗菌性吸水剤が繊維状物 (D) からなる吸水性の支持体に保持された吸水層を形成しておればよく、例えば、

(1) 層状に配置されたパルプ、熱融着性繊維などから成る繊維状物の層の間に消臭性・抗菌性吸水剤を散粒する方法、

15 (2) パルプ、熱融着性繊維などから成る繊維状物と消臭性・抗菌性吸水剤を混合する方法、

(3) 二枚以上の吸水紙や不織布で、必要により繊維状物と共に消臭性・抗菌性吸水剤をサンドイッチする方法などが挙げられる。

20 (D) としては、例えば各種フラッフパルプや綿状パルプなど、従来から吸収性物品に使用されている繊維状物が挙げられ、原料 (針葉樹、広葉樹など)、製造方法 [ケミカルパルプ、セミケミカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ (CTMP) など]、漂白方法などについては特に限定されない。

25 また、(D) として、必要により水に膨潤しない合成繊維も単独あるいは上記のフラッフパルプや綿状パルプなどと併用して使用できる。合成繊維の例としては、ポリオレフィン系繊維 (例えば、ポリエチレン系

繊維、ポリプロピレン系繊維、ポリエステル系繊維（例えば、ポリエチレンテレフタレート繊維）、ポリオレフィン・ポリエステル複合繊維、ポリアミド系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維などが挙げられる。

5 (D) の長さ、太さについては特に限定されず通常、長さは1～200 mm、太さは0.1～100 デニールの範囲が好適である。

形状についても繊維状であれば特に限定されず、ウェブ状、細い円筒状、裁断されたスプリットヤーン状、ステープル状、フィラメント状などが例示される。

10 吸収性物品に対する本発明の吸水剤の添加量は吸収性物品の種類やサイズ、目標とする吸収性能に応じて種々変化させることができる。吸収性物品が紙おむつや失禁パッドの場合は、通常3～20 g/枚であり、吸収性物品が生理用ナプキン、パンティーライナー、母乳パッドなどの場合は、通常0.2～3 g/個である。二枚以上の吸水紙や不織布でサンドイッチしたシート状物に適用する場合は、通常10～80 g/m²
15 程度が適当である。

以下、実施例および比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。消臭性・抗菌性吸水剤単体の吸収性能、消臭効果、抗菌効果、および消臭・抗菌性吸水剤を使用した吸収性物品の効果確認テストは下記の方法により測定した。実施例、比較例
20 中の“％”は“質量％”を意味する。また、“部”は“質量部”を意味する。

[測定方法]

25 (1) 吸収性能

吸収性能の測定は下記組成の人工尿を使用して行った。人工尿100

g 中の各成分の含有量は下記のとおりである。

	尿素	2. 0 g
	塩化ナトリウム	0. 8 g
	硫酸マグネシウム・6水和物	0. 08 g
5	塩化カルシウム・2水和物	0. 03 g
	イオン交換水	97. 09 g

・常圧吸収量：

250メッシュのナイロン網製ティーバッグに吸水剤1. 0 gを入れ、これを過剰の人工尿中に1時間浸して吸収させた後、引き上げて15分間水切りを行って増加質量を測定する。この増加質量を常圧吸収量とした。

・剪断前荷重下吸収量：

250メッシュのナイロン網を底面に張った円筒型プラスチックチューブ（内径30 mm、高さ60 mm）内に吸水剤0. 10 gを入れて均等にナイロン網上にならした後、この樹脂の上に60 g/cm²の荷重となるように分銅（内径30 mm）を乗せる。人工尿の入ったシャーレ（直径：12 cm）の中に吸水剤の入ったプラスチックチューブをナイロン網側を下側にして浸し、放置する。吸水剤が人工尿を吸収して増加した重量を60分後に測定し、その値の10倍値を剪断前の荷重下吸収量とした。

・剪断後荷重下吸収量：

吸水剤をJIS標準篩いを使用して30～100メッシュの粒度としたものを3. 0 g正確に秤量する。一方、100 mlビーカーに人工尿27. 0 gを採取したものをマグネティックスターラーを用いて、600 rpmで攪拌しておく。秤量した吸水剤の全量をビーカー中の人工尿の渦中に投入し均一なゲルを作成する。作成したゲル10. 0 gをチャ

ック付きポリ袋（縦85mm、横60mm）に入れ、入口をヒートシールする。チャック付き袋の上から3.5kgの重量の円筒ローラーで往復50回ローラー圧着を繰り返し、ゲルに剪断を与える。剪断後のゲル1.00gを250メッシュのナイロン網を底面に張った円筒形プラスチックチューブ（剪断前荷重下吸収量の測定で使用したものと同一もの）5
内に入れ、ナイロン網上にゲルを均一にならした後、上記荷重下吸収量の測定と同様な方法で60分後の吸収量を測定し、その10倍値を剪断後荷重下吸収量とする。

剪断ゲルの荷重下吸収量保持率は下記の式から算出する。

10 荷重下吸収量保持率（％）＝（剪断後荷重下吸収量／剪断前荷重下吸収量）×100

（2）アンモニア消臭試験：

15 ガラス管（直径；5mm）付き300ccフラスコ中にマイクロシリンジでアンモニア試薬（アンモニア濃度：26％）約0.3mlを採取したものを投入し、フラスコ内のアンモニアガス濃度を約1000ppmに調整する。この中に吸水剤1.00gを投入し、37℃で保持し、所定時間毎（5分後、10分後、30分後、60分後）にガラス管の先から吸引しながらアンモニアガス検知管（株式会社ガステック製“北川式ガス検知管”No. 3M）でアンモニアガス濃度を測定する。

20 （3）消臭性・抗菌性吸水剤の抗菌性テスト：

300ccフラスコに感受性ブイヨン培地3.45gとイオン交換水150mlを入れ溶解した後、オートクレーブ滅菌する。上記培地に試験試料1.0gを添加し攪拌しながら膨潤させた後、菌数が 1×10^6 個/mlとなるように大腸菌を接種した。

25 このサンプルを37℃で振とう培養して、2時間後および10時間後にサンプリングし、必要に応じて滅菌生理食塩水にて段階希釈を行う。

菌数測定は、混和平面培養法にて行う。上記サンプリング品または希釈品を滅菌シャーレに1 ml ずつ入れた後、寒天培地を20 ml 注ぎ、シャーレ上に均一に分散固化させ、37℃で2日間培養する。

5 培養後にコロニーカウントし、希釈倍率をかけて生菌数とする。なお、
5 ブランクとして、試験試料を添加せず大腸菌のみを接種した場合の生菌
数は、2時間後で 6.1×10^8 個/ml、10時間後で 8.3×10^9
9 個/mlであった。

10 同様にアンモニア産生菌についても抗菌性をテストした。なお、
10 ブランクとして、試験試料を添加せずアンモニア産生菌のみを接種した
場合の生菌数は、2時間後で 8.6×10^8 個/ml、10時間後で 9.7×10^9
7 個/mlであった。

(4) 粉体流動性指数：

15 粉体流動性の評価は吸水剤の分散度、安息角、スパチュラ角、均一性、
圧縮度の5項目を測定し、Dr. Caarが提案する粉体流動性指数式
から算出した。これらの粉体流動性指標の測定はパウダーテスター（ホ
ソカワミクロン株式会社製 TYPE “PT-1”）を使用して行った。

(5) 耐吸湿ブロッキング性：

20 吸水剤5.00 gをアルミ皿上に均等に広げて採取し、恒温恒湿槽
(30℃、80%RH)に3時間静置する。試験後アルミ皿上の吸水剤
を12メッシュ金網を使用して篩いをかけ、金網上に残った吸水剤量を
秤量する。下記の式から試験した吸水剤の吸湿ブロッキング率を求め、
耐吸湿ブロッキング性の指標とした。吸湿ブロッキング率の小さい方が
耐吸湿ブロッキング性は良好である。

吸湿ブロッキング率 (%)

25 = (金網上に残った吸水剤量 / 試験後の吸水剤の全量) × 100

(6) 消臭性・抗菌性吸水剤を適用した吸収性物品の効果確認テスト：

・モデル吸収性物品の作成：

吸水剤100gとフラッフパルプ100gとを気流型混合装置で混合し、坪量約400g/m²となるように均一に積層した後、10kg/cm²の圧力で30秒間プレスした。15cm幅、35cm長さのサイズに切断した吸収層の下面に吸収層と同じ面積のティッシュペーパーと、16cm幅、36cm長さのポリエチレンフィルムを置き、上面に吸収層と同じ面積のティッシュペーパーと、16cm幅、36cm長さのポリプロピレン繊維製不織布を重ね合わせた後、周縁部をヒートシールすることによりモデル吸収性物品を作成した。

・悪臭防止効果テスト：

消臭性・抗菌性吸水剤を適用した吸収性物品の中央に新鮮尿80ml中にウレアーゼ0.1mgを溶解した液を加え、5リットルの広口瓶に入れて密閉し、37℃に設定した恒温槽内で10時間保管する。その後、無臭室内で瓶の蓋を開けて臭いを嗅ぎ、次の6段階で臭気強度を評価する。評価はT&Tオルファクトメーター法にて臭気判定能力確認済みの10人のパネラーで実施し、平均値を求める。

0：無臭

1：やっと感知できる臭い（感知閾値濃度）

2：何の臭いかわかる弱い臭い（認知閾値濃度）

3：楽に感知できる臭い

4：強い臭い

5：強烈な臭い

・アンモニア臭気試験：

上記悪臭防止効果テストにおいて、テストサンプルを37℃に設定した恒温槽内に静置して1時間および10時間後に広口瓶の蓋をはずし、広口瓶内のアンモニアガス発生濃度をアンモニアガス検知管（株式会社

ガステック製“北川式ガス検知管” No. 3 M) にて測定する。

(7) 吸収性物品の性能テスト：

・吸収量：

5 モデル吸収性物品を大過剰の人工尿中に60分間浸漬し、その後金網上に乗せ、10Kgの荷重を均一にかけて20分間水切りした後の増加質量を吸収量とする。

・リウエット量：

10 人工尿50mlをモデル吸収性物品の中央部に注ぐ。10分後、紙おむつの中央部に10cm×10cmの濾紙10枚を重ねて置き、濾紙の上から3.5kgの荷重を均一に乗せる。3分後に濾紙の増加質量を測定し、この値をリウエット量とする。リウエット量が少ないほど吸収性物品の表面ドライ感は良好である。

実施例 1

15 容量1リットルのガラス製反応容器にアクリル酸ナトリウム76.6g、アクリル酸23g、N, N'-メチレンビスアクリルアミド0.5gおよび脱イオン水295gを仕込み、攪拌・混合しながら内容物の温度を5℃に保った。

20 内容物に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、過酸化水素の1%水溶液1g、アスコルビン酸の0.2%水溶液1.2gおよび2, 2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライドの2%水溶液2.4gを添加して重合を開始させ、約5時間重合することにより吸水性樹脂濃度約25%の含水ゲル状重合体(I)を得た。

25 この含水ゲル状重合体(I)100部をニーダーで混練しながら、エチレングリコールジグリシジルエーテルの1%水溶液5部を添加して均一に混練した後、ジデシルジメチルアンモニウムグルコン酸塩の30%

水溶液 0.17 部を添加して、均一に混練した。この混合物を 90℃で減圧乾燥し、ピンミルで粉碎した後、150～850 μm の粒度を有する粒子が約 95% となるように篩いにかけて粒度調整した。

こうして得られた吸水剤に、微粉状カリウムみょうばん（大明化学工業株式会社製：“タイエース K20”、平均粒径；20 μm 、1%水溶液の pH は 4.2）1.0 部を添加し、30 分間ナウターミキサーで混合して消臭性・抗菌性吸水剤《1》を得た。この消臭性・抗菌性吸水剤《1》の性能測定結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

実施例 2

実施例 1 で得られた含水ゲル状重合体（I）100 部をニーダーで混練しながら、エチレングリコールジグリシジルエーテルの 1%水溶液 5 部を添加して均一に混合した後、この混合物を約 95℃で減圧乾燥し、ピンミルで粉碎した後、150～850 μm の粒度を有する粒子が約 95% となるように篩いにかけて粒度調整した。

つぎにこの粒度調整品 100 部にエチレングリコールジグリシジルエーテルの 5%濃度液（希釈液の組成：水／メタノール＝30／70 質量%の混合溶液）2 部を添加してミキサーで均一に混合した物を 130℃で 1 時間加熱し、表面架橋型吸水性樹脂粉末を得た。

この粉末に、実施例 1 で使用したのと同じジデシルジメチルアンモニウムグルコン酸塩の 30%水溶液 0.17 部を添加し、更に微粉状カリウムみょうばん 1.0 部添加して 30 分間ナウターミキサーで均一に混合したものを 150～850 μm の粒度を有する粒子が約 95% となるように粒度調整して消臭性・抗菌性吸水剤《2》を得た。この消臭性・抗菌性吸水剤《2》の性能測定結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

実施例 3

実施例 1 と同様にして吸水性樹脂濃度約 25 % の含水ゲル状重合体 (I) を得た。

この含水ゲル状重合体 (I) 100 部をニーダーで混練しながら、ジ
5 デシルジメチルアンモニウム炭酸塩の 30 % メタノール／水混合溶液
(メタノール／水比 = 50 / 50 質量%) 0.75 部を添加して均一に
混練した。この混合物を 90℃ で減圧乾燥し、ピンミルで粉碎した後、
150 ~ 850 μ m の粒度を有する粒子が約 95 % となるように篩いに
かけて粒度調整した。

10 こうして得られた吸水剤に、微粉状カリウムみょうばん (大明化学工
業株式会社製: “タイエース K20”、平均粒径; 20 μ m、1 % 水溶
液の pH は 4.2) 1.0 部を添加し、30 分間ナウターミキサーで混
合して消臭性・抗菌性吸水剤《3》を得た。この消臭性・抗菌性吸水剤
《3》の性能測定結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

実施例 4

15 実施例 2 において、ジデシルジメチルアンモニウムグルコン酸塩の 3
0 % 水溶液に代えて、セチルトリメチルアンモニウムグルコン酸塩の 3
0 % 水溶液を同量使用する以外は実施例 2 と同様にして消臭性・抗菌性
20 吸水剤《4》を得た。この抗菌性吸水剤《4》の性能測定結果を表 1、
表 2 および表 3 に示す。

実施例 5

25 実施例 2 においてジデシルジメチルアンモニウムグルコン酸塩の 30
% 水溶液に代えて、ジデシルジメチルアンモニウムクロライドの 30 %
水溶液を同量使用する以外は実施例 2 と同様にして消臭性・抗菌性吸水

剤《5》を得た。この抗菌性吸水剤《5》の性能測定結果を表1、表2および表3に示す。

実施例6および実施例7

- 5 実施例2において、ジデシルジメチルアンモニウムグルコン酸塩の30%水溶液の添加量を0.7部（実施例5）、あるいは1.5部（実施例6）に代える以外は実施例2と同様にして消臭性・抗菌性吸水剤《6》および《7》を得た。これらの消臭性・抗菌性吸水剤《6》および《7》の性能測定結果を表1、表2および表3に示す。

10

実施例8

- 15 実施例2において、ジデシルジメチルアンモニウムグルコン酸の30%水溶液に代えて、ポリヘキサメチレンピグアニングルコン酸の30%水溶液を同量使用する以外は実施例2と同様にして消臭性・抗菌性吸水剤《8》を得た。この消臭性・抗菌性吸水剤《8》の性能測定結果を表1、表2および表3に示す。

実施例9

- 20 実施例2において、ジデシルジメチルアンモニウムグルコン酸の30%水溶液に代えて、クロルヘキシジンの30%水分散液を同量使用する以外は実施例2と同様にして消臭性・抗菌性吸水剤《9》を得た。この消臭性・抗菌性吸水剤《9》の性能測定結果を表1、表2および表3に示す。

25

実施例10

実施例2において、微粉状カリウムみょうばんの添加量を1.2部に

代える以外は実施例 2 と同様にして消臭性・抗菌性吸水剤《10》を得た。この消臭性・抗菌性吸水剤《10》性能測定結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

5 実施例 11

実施例 10 において、微粉状カリウムみょうばん 1.2 部に代えて、カリウムみょうばんの 30% 水溶液の添加量を 4.0 部に代える以外は実施例 10 と同様にして消臭性・抗菌性吸水剤《11》を得た。この消臭性・抗菌性吸水剤《11》の性能測定結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

10 実施例 12

実施例 11 において、カリウムみょうばんの 30% 水溶液 4.0 部に代えて、硫酸ばんど（1% 水溶液の pH は 3.5）を同量添加する以外は実施例 11 と同様にして消臭性・抗菌性吸水剤《12》を得た。この消臭性・抗菌性吸水剤《12》の性能測定結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

15 実施例 13

20 実施例 10 において、微粉状カリウムみょうばん 1.2 部に代えて、メタ硼酸ナトリウムを同量使用する以外は実施例 10 と同様にして消臭性・抗菌性吸水剤《13》を得た。この消臭性・抗菌性吸水剤《13》の性能測定結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

25 実施例 14

実施例 10 において、微粉状カリウムみょうばん 1.2 部に代えて、

「フレッシュシライマツ」（白井松新薬株式会社製フラボノイド化合物）を同量使用する以外は実施例 10 と同様にして消臭性・抗菌性吸水剤《14》を得た。この消臭性・抗菌性吸水剤《14》の性能測定結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

5

実施例 15～25

実施例 1～3、実施例 5～8 及び実施例 11～14 で得られた消臭性・抗菌性吸水剤を使用してモデル吸収性物品を作成した。

10

実施例 1 の消臭性・抗菌性吸水剤《1》、実施例 2 の消臭性・抗菌性吸水剤《2》、実施例 3 の消臭性・抗菌性吸水剤《3》、実施例 5 の消臭性・抗菌性吸水剤《5》、実施例 6 の消臭性・抗菌性吸水剤《6》、実施例 7 の消臭性・抗菌性吸水剤《7》、実施例 8 の消臭性・抗菌性吸水剤《8》、実施例 11 の消臭性・抗菌性吸水剤《11》、実施例 12 の消臭性・抗菌性吸水剤《12》、実施例 13 の消臭性・抗菌性吸水剤《13》、および実施例 14 の消臭性・抗菌性吸水剤《14》を使用した吸収性物品をそれぞれ (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)、(i)、(j) および (k) とし、これらの吸収性物品の性能測定結果を表 4 に示す。

15

20

比較例 1

実施例 1 で得た含水ゲル状重合体 (I) を 90℃ で減圧乾燥し、ピンミルで粉砕した後、150～850 μm の粒度を有する粒子が約 95% となるように粒度調整して比較の吸水剤 [1] を得た。この性能測定結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

25

比較例 2

実施例 2 において、微粉状カリみょうばんを添加しない以外は実施例 2 と同様にして比較の抗菌性吸水剤 [2] を得た。この性能測定結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

5 比較例 3

実施例 2 において、ジデシルジメチルアンモニウムグルコン酸の 30 % 水溶液を使用しない以外は実施例 2 と同様にして比較の吸水剤 [3] を得た。この性能測定結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

10 比較例 4

実施例 3 において、微粉状カリみょうばんを使用しない以外は実施例 3 と同様にして比較の抗菌性吸水剤 [4] を得た。この比較の抗菌性吸水剤 [4] の性能測定結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

15 比較例 5

実施例 8 において、微粉状カリみょうばんを使用しない以外は実施例 8 と同様にして比較の抗菌性吸水剤 [5] を得た。この比較の抗菌性吸水剤 [5] の性能測定結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

20 比較例 6

実施例 9 において、微粉状カリみょうばんを使用しない以外は実施例 9 と同様にして比較の抗菌性吸水剤 [6] を得た。この比較の抗菌性吸水剤 [6] の性能測定結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

25 比較例 7

実施例 11 において、ジデシルジメチルアンモニウムグルコン酸の 3

0%水溶液を使用しない以外は実施例11と同様にして比較の吸水剤〔7〕を得た。この比較の吸水剤〔7〕の性能測定結果を表1、表2および表3に示す。

5 比較例8

実施例12において、ジデシルジメチルアンモニウムグルコン酸の30%水溶液を使用しない以外は実施例12と同様にして比較の吸水剤〔8〕を得た。この比較の吸水剤〔8〕の性能測定結果を表1、表2および表3に示す。

10

比較例9

実施例13において、ジデシルジメチルアンモニウムグルコン酸の30%水溶液を使用しない以外は実施例13と同様にして比較の吸水剤〔9〕を得た。この比較の吸水剤〔9〕の性能測定結果を表1、表2および表3に示す。

15

比較例10

実施例14において、ジデシルジメチルアンモニウムグルコン酸の30%水溶液を使用しない以外は実施例14と同様にして比較の吸水剤〔10〕を得た。この比較の吸水剤〔10〕の性能測定結果を表1、表2および表3に示す。

20

比較例11～20

実施例15～25に記載の内容と同様にして、比較例1の吸水剤〔1〕、比較例2の抗菌性吸水剤〔2〕、比較例3の吸水剤〔3〕、比較例4～6の抗菌性吸水剤〔4〕、〔5〕、〔6〕、比較例7～10の吸水剤

25

[7]、[8]、[9]、[10]を使用して比較のモデル吸収性物品
(l)、(m)、(n)、(o)、(p)、(q)、(r)、(s)、
(t) および (u) を得た。これらの比較の吸収性物品の性能測定結果
を表4に示す。

5

10

15

20

25

表 1

吸収性能、粉体流動性および耐吸湿ブロッキング性の試験結果

		常圧 吸収量 g / g	剪断前 荷重下 吸収量 g / g	剪断後 荷重下 吸収量 g / g	荷重下 吸収量 保持率 %	粉体 流動性 指数	吸湿 ブロッキ ング率 %
実 施 例	1	5.4	1.8	1.3	7.2	7.9	6.5
	2	4.8	2.4	2.0	8.3	8.0	4.5
	3	5.2	1.7	1.2	7.0	7.8	6.8
	4	4.8	2.4	2.0	8.3	7.8	4.5
	5	4.7	2.4	1.9	7.9	7.8	4.8
	6	4.7	2.3	2.0	8.7	7.9	5.5
	7	4.6	2.1	2.0	9.5	7.8	6.0
	8	4.8	2.2	1.8	8.2	7.7	4.8
	9	4.7	2.3	1.9	8.3	7.9	4.6
	10	4.5	2.0	1.8	9.0	8.1	4.1
	11	4.6	2.2	1.8	8.2	8.0	4.0
	12	4.4	2.1	1.9	9.0	7.8	3.5
	13	4.3	2.1	1.6	7.6	7.7	5.0
	14	4.5	2.1	1.7	8.1	7.7	5.2
比 較 例	1	5.7	1.2	7	5.8	7.5	8.6
	2	5.1	2.2	1.8	8.2	7.3	6.5
	3	4.9	2.3	2.1	9.1	8.0	5.0
	4	5.1	2.2	1.8	8.2	7.2	7.2
	5	5.1	2.0	1.6	8.0	7.2	7.4
	6	5.0	2.2	1.7	7.7	7.4	7.3
	7	4.8	1.9	1.5	7.9	7.5	7.5
	8	4.6	1.8	1.3	7.2	7.3	7.0
	9	4.9	2.0	1.7	8.5	7.2	7.3
	10	4.8	1.8	1.4	7.8	7.2	7.7

表 2

大腸菌およびアンモニア産生菌に対する抗菌性試験結果

		大腸菌 (個数/ml)		アンモニア産生菌 (個数/ml)	
		2 時間後	10 時間後	2 時間後	10 時間後
実 施 例	1	50	10	3.5×10^2	3.8×10^2
	2	1.8×10^2	5	7.8×10^2	8.8×10^2
	3	5.0×10^2	35	6.0×10^2	7.5×10^2
	4	1.5×10^2	20	5	0
	5	4.8×10^2	80	1.2×10^3	2.2×10^3
	6	0	0	10	5
	7	0	0	0	0
	8	8.5×10^2	2.1×10^2	4.3×10^3	1.5×10^3
	9	6.2×10^2	1.7×10^2	7.8×10^2	96
	10	15	0	85	75
	11	20	0	2.1×10^2	1.3×10^2
	12	25	0	0	0
	13	5.5×10^2	3.3×10^2	5.6×10^2	2.7×10^3
	14	7.4×10^2	1.8×10^2	8.4×10^2	5.6×10^2
比 較 例	1	4.1×10^8	4.8×10^9	6.5×10^8	8.1×10^9
	2	2.2×10^2	10	9.4×10^3	1.1×10^3
	3	3.5×10^8	4.2×10^9	5.5×10^8	7.0×10^9
	4	6.0×10^2	4.5×10^2	6.8×10^3	2.5×10^4
	5	9.3×10^2	3.3×10^2	8.8×10^3	4.7×10^3
	6	7.7×10^2	2.7×10^2	9.2×10^2	1.8×10^2
	7	5.2×10^7	1.6×10^9	2.2×10^8	5.0×10^9
	8	4.8×10^8	6.2×10^9	7.9×10^8	8.3×10^9
	9	2.6×10^8	1.8×10^9	4.7×10^8	8.1×10^9
	10	1.4×10^9	9.1×10^9	1.8×10^9	9.6×10^9

表 3

アンモニア消臭テスト結果

		アンモニア濃度 (ppm)			
		5分後	10分後	30分後	60分後
実 施 例	1	480	200	100	80
	2	455	160	125	85
	3	480	190	110	85
	4	605	180	130	75
	5	600	230	210	140
	6	550	150	130	80
	7	280	140	95	70
	8	560	210	200	155
	9	510	190	160	110
	10	180	95	55	50
	11	350	170	150	105
	12	100	80	50	35
	13	430	220	185	155
	14	505	205	150	95
比 較 例	1	1000	1000	1000	1000
	2	1000	1000	940	770
	3	650	620	505	380
	4	1000	1000	950	800
	5	1000	860	645	685
	6	960	650	510	410
	7	525	305	340	455
	8	705	430	480	605
	9	680	355	370	540
	10	655	330	405	600

表 4

吸収性物品の性能試験結果

		吸収量 (g/枚)	リウエット量 (g)	悪臭防止 テスト 効果	アンモニアガス 濃度 (ppm)	
					1 時間後	10 時間後
実 施 例	a	495	0.2	1.0	20	320
	b	460	0.1	1.0	20	350
	c	460	0.2	1.0	22	360
	d	455	0.2	0.8	18	315
	e	455	0.2	1.5	29	370
	f	460	0.2	1.0	20	280
	g	460	0.2	1.4	34	377
	h	455	0.1	1.1	30	292
	i	455	0.1	0.7	8	75
	j	445	0.2	1.2	18	175
	k	450	0.3	0.9	15	124
比 較 例	l	485	1.1	4.7	250	750
	m	490	0.5	3.5	240	650
	n	445	0.2	4.4	150	770
	o	460	0.3	3.8	235	784
	p	465	0.2	3.6	206	722
	q	460	0.6	3.9	188	747
	r	455	0.3	4.2	105	705
	s	450	0.7	4.5	173	758
	t	455	0.2	4.3	147	712
	u	455	0.3	4.4	215	765

本発明の消臭性・抗菌性吸水剤は次のような特徴および効果を有する。

(1) 抗菌成分のみが内蔵又は担持された抗菌性吸水剤に比べて、吸収初期の比較的短時間における消臭性に優れており、かつ消臭性が長時間維持される。

5 (2) 従来の消臭性吸水剤に比べて、吸収された尿、血液、体液などに含まれる有機物が菌類、微生物、バクテリアなどによって分解、腐敗するのを抗菌成分によって抑制することができるため、尿などを吸収した吸収性物品を長時間着用した状態であっても悪臭の発生が少ない。

10 (3) 吸収ゲルが菌類、微生物、バクテリアなどによって分解、腐敗されるのを抑制することができるため、長時間にわたって良好な吸収性能を保持することができる。従って、紙おむつ、生理用品などの吸収性物品に適用した場合、繰り返し吸収性が良好であり、長時間にわたって良好なドライ感を持続する。

15 (4) アンモニアなどのアルカリ性物質の発生が抑制され、かつ吸水剤表面に存在する消臭性薬剤が中和機能と吸着機能を有することから、吸収された後の尿などのpHがアルカリ性にならないため、皮膚に対して安全である。

20 (5) 粉体流動性がよく、耐吸湿ブロッキング性にも優れることから、粉体ハンドリング性が良好であり、従来の粉末状の吸水性樹脂と同様の操作で吸収性物品に適用することができる。

(6) 紙おむつ、生理用品などの吸収性物品に本発明の消臭性・抗菌性吸水剤を適用することにより、吸収性物品に消臭機能と抗菌機能の双方を付与することができ、悪臭の発生を抑制し、皮膚刺激やかぶれの発生が少なくなると共に、吸収性能も良好となる。

25 (7) 菌類、微生物、バクテリアなどの繁殖が抑制されることから、使用済み吸収性物品の取り換え作業や処分作業においても安全であり、

作業者への二次感染の心配が少ない。

産業上の利用可能性

5 上記効果を奏することから、本発明の消臭性・抗菌性吸水剤は、大人および子供用の紙おむつ、失禁者用パッド、生理用ナプキン、パンティ
ーライナー、母乳パッド、産褥マット、医療用アンダーパッドなど各種
の吸収性物品に特に有用である。

10 さらに、ペット尿や廃血液など、腐敗により悪臭を発生する各種体液のゲル化剤や排泄物処理剤に有用であり、ペット用シート、ドリップ吸
収材などのシート状あるいはテープ状の吸収性物品を製造する際にも有
用である。その他、吸水性樹脂に水を吸収させたゲルを利用する用途
（例えば、保冷材、人工雪、ウオーターベッドなど）や、ヘドロ固化剤、
結露防止壁材など腐敗により悪臭の発生を伴う用途にも有用である。

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. 下記の成分からなり、(A)と(B)が混合および／または結合した形で存在する、消臭性・抗菌性吸水剤。

5 (A) 吸水性樹脂；

(B) アンモニア産生菌に対して抗菌機能を有する化合物；

(C) アンモニアに対して中和能、または中和能および吸着能を有する薬剤。

10 2. (A) が、アクリル酸およびアクリル酸塩を主構成単位とする水不溶性の吸水性樹脂であり、且つ、アクリル酸単位がアクリル酸単位とアクリル酸塩単位の合計に対して20～50モル％である請求項1に記載の吸水剤。

15 3. (B) が、炭素数6～30のアルキル基を少なくとも1個有する第4級アンモニウム塩化合物(B1)、ポリメチレンビグアニジン塩化合物(B2)およびクロルヘキシジン化合物(B3)からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の吸水剤。

20 4. (B1) が、炭素数8～20のアルキル基を少なくとも1個有する第4級アンモニウム基をカチオン成分とし、アニオン成分が脂肪族モノカルボン酸、脂肪族オキシカルボン酸および脂肪族ポリカルボン酸から選ばれる1種または2種以上のカルボン酸のアニオンである請求項3に記載の吸水剤。

25 5. アンモニアに対して中和能、または中和能および吸着能を有する薬剤(C)が、無機酸の塩(C1)、フラボノイド化合物(C2)およびシクロデキストリン(C3)からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の吸水剤。

6. (C1) が、強酸および炭酸から選ばれる酸の無機塩である請

求項 5 に記載の吸水剤。

7. (C 1) が、無機強酸と弱塩基との塩および／または炭酸水素無機塩であり、(C 1) の 1 質量％水性液の pH が 3. 0 ～ 6. 5 を示すものである請求項 5 に記載の吸水剤。

5 8. (A)、(B) および (C) の比率が、質量基準で 1 0 0 : (0. 0 1 ～ 5) : (0. 0 5 ～ 1 0) である請求項 1 に記載の吸水剤。

9. (A) に (B 1) を内蔵又は担持させてなる吸水剤粉末と、強酸および炭酸から選ばれる酸の無機塩とからなる請求項 3 に記載の消臭性・抗菌性吸水剤。

10 10. (A) が側鎖に酸基を有し、該酸基の少なくとも一部が (B 1) と結合した第 4 級アンモニウム塩の形で存在し、(A) 中の第 4 級窒素原子の含有量が 2×10^{-4} ～ 0. 8 質量％である請求項 3 に記載の吸水剤。

15 11. 人工尿に対する常圧吸収量が 4 0 g / g 以上、荷重下 (6 0 g / cm²) での吸収量が 1 5 g / g 以上、剪断ゲル荷重下 (6 0 g / cm²) 吸収量が 1 0 g / g 以上で荷重下吸収量保持率が 6 0 ～ 1 0 0 % である請求項 1 に記載の吸水剤。

20 12. アンモニア消臭試験において、3 7℃で 1 0 分間放置後のアンモニアガス濃度が初期アンモニアガス濃度の 5 0 % 以下である請求項 1 に記載の吸水剤。

13. 該吸水剤にアンモニア産生菌を接種して 2 時間培養した後の混和平面培養法で測定した生菌株数が、接種した初期の生菌株数の 1 万分の 1 以下の抗菌効果を有する請求項 1 に記載の吸水剤。

25 14. (A) の含水ゲルに、(B) を混練し、乾燥、粉砕したものと、水性液または微粉末の形態の (C) を混合することからなる請求項 1 に記載の消臭性・抗菌性吸水剤の製法。

15. (A)の粉末と(B)の水性液を混合処理したものと、(C)を水溶液、水分散液または微粉末の状態で混合することからなる請求項1に記載の消臭性・抗菌性吸水剤の製法。

5 16. 請求項1～13記載の消臭性・抗菌性吸水剤、または請求項14もしくは15の製法で得られる消臭性・抗菌性吸水剤が、繊維状物(D)からなる支持体に保持された吸収層を有する吸収性物品。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ B01J20/26, A61F5/44, A61F13/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ B01J20/26, A61F5/44, A61F13/15

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-507825, A (Courtaulds Fibers (Holdings) Ltd.),	1, 8
Y	31 August, 1995 (31. 08. 95), Claims 1 to 5 ; page 6, upper left column, lines 2 to 17 & WO, 9325735, A & EP, 644958, A	2-7, 9-16
Y	JP, 9-248454, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 22 September, 1997 (22. 09. 97), Claims 1 to 10 ; page 5, right column, line 23 to page 6, left column, line 9 ; Tables 1 to 3 (Family: none)	2-7, 9-16
Y	JP, 7-39749, A (Esupo K.K.), 10 February, 1995 (10. 02. 95), Claim 1 ; Examples 2, 10 (Family: none)	5-7, 9
Y	JP, 5-269164, A (Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd.), 19 October, 1993 (19. 10. 93), Claim 1 ; page 2, left column, lines 47, 48 (Family: none)	5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September, 1998 (24. 09. 98)

Date of mailing of the international search report
6 October, 1998 (06. 10. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/03725

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B01J20/26, A61F5/44, A61F13/15

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B01J20/26, A61F5/44, A61F13/15

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1997

日本国登録実用新案公報 1994-1998

日本国実用新案掲載公報 1996-1998

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 7-507825, A (コートールズ ファイバース (ホールディングス) リミテッド) 31.8月. 1995(31.08.95) 請求項 1-5, 第6頁 左上欄第2行-第17行	1, 8
Y	& WO, 9325735, A & EP, 644958, A	2-7, 9-16
Y	JP, 9-248454, A (三洋化成工業株式会社) 22.9月. 1997(22.09.97) 請求項 1-10, 第5頁右欄第23行-第6頁左欄第9行, 表 1-3 (ファミリーなし)	2-7, 9-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.09.98

国際調査報告の発送日

06.10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 雅博

印

4D 8516

電話番号 03-3581-1101 内線 3422

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 7-39749, A (エスポ株式会社) 10. 2月. 1995 (10. 02. 95) 請求項 1, 実施例 2, 10 (ファミリーなし)	5 - 7, 9
Y	JP, 5-269164, A (協和発酵工業株式会社) 19. 10月. 1993 (19. 10. 93) 請求項 1, 第 2 頁左欄第 47 行 - 第 48 行 (ファミリーなし)	5